

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2005年7月7日 (07.07.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/061569 A1(51)国際特許分類⁷: C08F 290/04, 2/00 [JP/JP]; 〒5202151 滋賀県大津市栗林町4-28-B-2-1 Shiga (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2004/018989

(22)国際出願日: 2004年12月14日 (14.12.2004)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2003-425498
2003年12月22日 (22.12.2003) JP特願2003-432877
2003年12月26日 (26.12.2003) JP特願2004-308548
2004年10月22日 (22.10.2004) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 野口 貴三郎 (NOGUCHI, Kisaburo) [JP/JP]; 〒6512242 兵庫県神戸市西区井吹台東町6-8-25 Hyogo (JP). 河内俊人 (KAWAUCHI, Toshihito) [JP/JP]; 〒6511513 兵庫県神戸市北区鹿の子台北町5-16-4 Hyogo (JP). 桑畑 光良 (KUWAHATA, Mitsuyoshi) [JP/JP]; 〒6550035 兵庫県神戸市垂水区五色山2-1-24-104 Hyogo (JP). 東山 幸央 (HIGASHIYAMA, Yukio)

(74)共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54)Title: METHOD FOR PRODUCING VINYL CHLORIDE COPOLYMER RESIN

(54)発明の名称: 塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

(57)Abstract: Disclosed is a method for producing a vinyl chloride copolymer resin with excellent polymerization stability which forms only a few scales. In this method, the vinyl chloride copolymer resin is produced by copolymerizing a vinyl chloride monomer and a macromonomer having a main chain of a polymer composed of an ethylenically unsaturated monomer containing a double bond. When the vinyl chloride copolymer resin is produced by copolymerizing the vinyl chloride monomer and the macromonomer, copolymerization is initiated after dispersing and mixing the vinyl chloride monomer and the macromonomer at a temperature not lower than 20°C and not higher than 60°C for one minute or more.

(57)要約: スケールの発生が少なく重合安定性に優れた、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法を提供すること。塩化ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合させて塩化ビニル系共重合樹脂を製造するに際し、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを20°C以上60°C以下の温度で1分以上分散混合した後に、共重合反応を開始することにより達成される。

WO 2005/061569 A1

明細書

塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

技術分野

5 本発明は塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、スケールの発生が少なく重合安定性に優れた、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法に関するものである。

10

背景技術

塩化ビニル系樹脂は、安価で且つ機械的物性や化学的物性に優れる等、品質バランスに優れており、また可塑剤を使用することで硬質から軟質までの成形体が得られるため、種々の広範な分野で利用されている熱可塑性樹脂である。その用途は多岐に渡り、各用途に応じて性能面で種々の特性が要求されている。該要求特性を改良する目的で、塩化ビニル単独重合樹脂のみならず、塩化ビニル系共重合樹脂が検討されてきている。例えば、樹脂を可塑剤に分散して流動性を持たせたプラスチゾルとしてのゲル化性を改良するために、塩化ビニルモノマーとガラス転移温度の低いビニル系重合体を与えるビニル系モノマーとの共重合体を製造する方法（特開昭63-23947号公報）がある。しかしこの方法では、両モノマーの重合反応速度が異なることが多く単独重合体を形成したり、あるいは重合反応機内部のスケールが増大する、といった課題があった。

発明の開示

25 本発明は、スケールの発生が少なく重合安定性に優れた、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法を提供することを課題とする。

本発明者らは銳意研究の結果、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを塩化ビニル系モノマーに予め分散混合させた後に、共重合反応を開始することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

5 すなわち本発明は、

(1) 塩化ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合させて塩化ビニル系共重合樹脂を製造するに際し、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを20℃以上60℃以下の温度で1分以上分散混合した後に、共重合反応を開始することを特徴とする塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法、

(2) 塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを、分散混合槽に全量投入した後に、分散混合することを特徴とする、塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法、

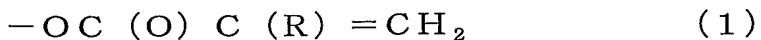
15 (3) 塩化ビニル系共重合樹脂を構成するモノマー成分の総量に対する塩化ビニル系モノマーの比率が、50重量%以上100重量%未満であることを特徴とする、塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法、

(4) 塩化ビニル系モノマー(A)と、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー(B)の組成比率(A/B)が99.95重量%/0.05重量%~60重量%/40重量%であることを特徴とする塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法、

(5) 塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを水性媒体中で共重合することを特徴とする、塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法、

25 (6) 塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを、乳化重合、懸濁重合、微細懸濁重合から選ばれる、少なくとも1つの方法で作製された塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法、

(7) 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーが重合性反応基を有し、該重合性反応基が、1分子あたり少なくとも1個、下記一般式



5 (式中、Rは水素、又は、炭素数1～20の有機基を表す。)

を含む構造であることを特徴とする塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法、

(8) 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーがリビングラジカル重合により製造されることを特徴とする塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法、

10 (9) 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの少なくとも1種が、ガラス転移温度が0℃以下であることを特徴とする塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法、

(10) 上記記載の製造方法によって得られる塩化ビニル系共重合樹脂を含有する、塩化ビニル系共重合樹脂組成物、

15 に関する。

本発明によれば、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合してなる塩化ビニル系共重合樹脂を、スケールの発生を抑えて得ることができる。

20 図面の簡単な説明

図1は、粉体流動性評価の際に用いる漏斗の概略図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用される塩化ビニル系モノマーとしては特に限定はなく、例えば塩化ビニルモノマー、塩化ビニリデンモノマー、酢酸ビニルモノマーまたはこれらの混合物、または、この他にこれらと共重合可能で、好ましくは重合後の重合体主鎖に反応性官能基を有しないモノマー、例えばエチレン、プロピレンなどのα-オレフィン類から選ばれる1種または2種以上の混合物を使用しても良い。2

種以上の混合物を使用する場合は、塩化ビニル系モノマー全体に占める塩化ビニルモノマーの含有率を 50 重量%以上、特に 70 重量%以上とすることが好ましい。中でも得られる共重合樹脂の物性等から、塩化ビニルモノマーあるいは塩化ビニリデンモノマーのいずれか 1 種のみを使用することが好ましく、塩化ビニルモノマーを使用することがさらに好ましい。

一般にマクロモノマーとは、重合体の末端に反応性の官能基を有するオリゴマー分子である。本発明で使用される二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーは、反応性官能基として、アリル基、ビニルシリル基、ビニルエーテル基、ジシクロペントジエニル基、下記一般式 (1) から選ばれる重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を、少なくとも 1 分子あたり 1 個、分子末端に有する、ラジカル重合によって製造されたものである。

特に、塩化ビニル系モノマーとの反応性が良好なことから、重合性の炭素-炭素二重結合を有する基が、下記一般式：



で表される基が好ましい。

式中、R の具体例としては特に限定されず、例えば、-H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃ (n は 2 ~ 19 の整数を表す)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CN の中から選ばれる基が好ましく、さらに好ましくは-H、-CH₃ である。

本発明で使用されるマクロモノマーの主鎖である、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体は、ラジカル重合によって製造される。ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを使用して、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

「一般的なラジカル重合法」は、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、

このモノマーをかなり大量に使用する必要がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。

「制御ラジカル重合法」は、さらに、特定の官能基を有する連鎖移動剤を使用して重合を行うことにより末端に官能基を有するビニル系重合体が得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体が得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対して特定の官能基を有する連鎖移動剤を必要とする。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、本件出願人自身の発明に係る国際公開WO 99/65963号公報に記載されるように、重合速度が大きく、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い、例えば、重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nの比 (M_w/M_n) が1.1～1.5程度の重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、本発明において、上記の如き特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましい重合法である。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビ

ニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁等が挙げられる。

5 本発明で使用される、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーは、分子量分布、即ち、ゲルペーミエーションクロマトグラフィー (以下GPCと略す) で測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が好ましくは1.8未満であり、さらに好ましくは1.6以下であり、特に好ましくは1.4以下である。本発明におけるGPC測定の際には、Waters社製GPCシステム (製品名510) を用い、クロロホルムを移動相として、昭和電工(株)製Shodex K-802.5及びK-804 (ポリスチレンゲルカラム) を使用し、室温環境下で測定した。分子量分布が1.8未満のマクロモノマーを使用すると、重合が安定に進行し、粒子表面粗さが小さくなり、1.4以下のマクロモノマーを使用すると、15 塩化ビニル系モノマー滴界面張力のバラツキが低く、表面状態の整った安定な粒子が均一にできるため好ましい。

本発明で使用される、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの、GPCで測定した数平均分子量は特に限定されないが、500～100,000の範囲が好ましく、更に好ましくは、20 3,000～40,000であり、最も好ましくは5,000～20,000である。この範囲であるマクロモノマーを用いた塩化ビニル系重合樹脂は、可塑剤吸収性が良好となり好ましい。

本発明におけるマクロモノマーの製法として、特に制約はないが、通常、制御ラジカル重合法が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジカル重合法が好ましく用いられ、特に原子移動ラジカル重合法が最も好ましい。制御ラジカル重合法、詳しくはリビングラジカル重合で製造された二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーは、末端を完全に塩化ビニル系樹脂と共に重合させることができ、塩化ビニル系モノマー液滴

中または界面付近のモノマー組成を改良することで、粒子表面粗さを小さくさせ
ことができるため好ましい。

また本発明で使用されるマクロモノマーの主鎖が有する、二重結合を含有する
エチレン性不飽和モノマーからなる重合体としては特に制約はなく、該重合体を
5 構成する二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーとしては、各種のものを
使用することができる。例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、
(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-*n*-プロピル、(メタ)アクリ
リル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イ
ソブチル、(メタ)アクリル酸-*t e r t*-ブチル、(メタ)アクリル酸-*n*-
10 ペンチル、(メタ)アクリル酸-*n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキ
シル、(メタ)アクリル酸-*n*-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-*n*-オクチル、
(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)
アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、
(メタ)アクリル酸トリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸
15 -2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)ア
クリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピ
ル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)
アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメト
キシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリ
20 ル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエ
チル、(メタ)アクリル酸2-ペーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸
2-ペーフルオロエチル-2-ペーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸
2-ペーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸ペーフルオロメチル、(メタ)ア
クリル酸ジペーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-ペーフルオロメ
25 チル-2-ペーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-ペーフルオロヘ
キシルエチル、(メタ)アクリル酸2-ペーフルオロデシルエチル、(メタ)ア
クリル酸2-ペーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマ
ー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレ

ンスルホン酸およびその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニルモノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオニ酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種以上を共重合させても構わない。中でも生成物の物性等から、スチレン系モノマーあるいは（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくはアクリル酸エステルモノマーあるいはメタクリル酸エステルモノマーであり、さらに好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、最も好ましくはアクリル酸ブチルである。本発明においてはこれらの好ましいモノマーを他のモノマーと共に重合させても良く、その際はこれらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。ここで、例えば「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸あるいはメタクリル酸を意味するものである。

本発明で使用されるマクロモノマーは、これら二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有し、さらに反応性官能基を、少なくとも1分子あたり1個、分子末端に有することを特徴としている。

さらに、本発明の塩化ビニル系モノマーと共に重合可能なマクロモノマーは1種のみを用いてもよく、構成するエチレン性不飽和モノマーが異なるマクロモノマーを2種以上併用してもよい。

本発明における二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーのガラス転移温度は、単独、或いは2種以上のマクロモノマーを併用する場合、少なくとも1種は、0℃以下であることが好ましい。より好ましくはガラス転移温度が-20℃以下であり、最も好ましくは-55℃以下である。マクロモノマーを2種以上併用する場合は、-50℃以下のマクロモノマーの重量比が全マクロモノマーの50重量%以上含まれることが好ましい。

本発明の塩化ビニル系共重合樹脂を構成するモノマー成分の総量に対する塩化ビニル系モノマーの比率は、本発明の効果を奏する範囲であれば特に制約はないが、50重量%以上100重量%未満であることが好ましく、さらに好ましくは50重量%以上99.95重量%以下である。塩化ビニル系モノマーの比率が50重量%以上100重量%未満の範囲であれば、共重合反応が安定である上に、得られる塩化ビニル系共重合樹脂が粉粒体になり、加工方法の自由度を増すという効果が期待できる。

更に、塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーの総量（100重量%）に占めるマクロモノマーの組成比率（重量%）が、0.05%以上40重量%、0.05重量%以上20重量%の範囲であれば、粒子表面粗さ（R_a）を小さくさせ、嵩比重が高く、粉体流動性が優れるため好ましい。

また、懸濁重合で得られた塩化ビニル系共重合樹脂の場合、マクロモノマーの組成比率（重量%）は、0.05重量%以上5重量%以下、好ましくは0.05重量%以上3重量%以下、特に好ましくは0.05重量%以上1重量%未満の範囲では夏場等での高温・多湿下の環境においても粒子同士のブロッキングが少くなり、塩化ビニル系樹脂自身の物性への影響が少ないため好ましい。

本発明の塩化ビニル系共重合樹脂の平均重合度または平均分子量は特に限定されず、通常製造および使用される塩化ビニル系樹脂と同様に、JIS K 7367-2 (ISO 1628-2) に従って測定したK値が50～95の範囲である。

本発明の塩化ビニル系重合樹脂の水性分散体の重量平均粒径としては特に制限

はないが、0.01～500μm、好ましくは0.1～250μm、さらに好ましくは1～200μmの範囲であることが望ましい。塩化ビニル系重合樹脂がこの範囲であると、塩化ビニル系重合樹脂の水性分散体が、重合安定性に優れるため望ましい。

5 本発明の塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法については、特に制約はないが、重合反応熱の除熱や暴走反応の抑制といった重合制御の簡便性から、水性媒体中の共重合が好ましく、例えば、懸濁重合法、微細懸濁重合法、乳化重合法等の製造方法が挙げられ、これらの製造方法のいずれを用いても良い。その際、塩化ビニル系モノマーに二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合10 体を主鎖に有するマクロモノマーを予め分散混合槽にて分散混合する。分散混合槽とは、分散混合をすることができる装置であれば特に制約はない。例えば、重合反応機を使用しても良いし、ジャケットおよび攪拌機を備えた、重合反応機以外の容器を使用しても良い。

塩化ビニル系モノマーに二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを分散混合する際の温度は、20℃以上15 60℃以下であることが好ましく、30℃以上50℃以下であることがさらに好ましい。20℃以上60℃以下であると、分散混合槽の圧力を分散混合に適した状態に保ちながら、塩化ビニル系モノマーに二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを均一に分散混合させ20 することができる。

また、塩化ビニル系モノマーに二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを分散混合する際の時間は、充分に分散混合することができれば特に制約はないが、1分以上であることが好ましい。1分以上であると、塩化ビニル系モノマーに二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを均一に分散混合させることができる。

ここで、「分散混合」とは、塩化ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの両者が、

境目なく一様に混ざり合い、見かけ上両者の区別ができなくなることを言う。

また、「予め分散混合する」とは、要すれば懸濁重合法、微細懸濁重合法、乳化重合法等で使用される懸濁分散剤、重合開始剤、界面活性剤、分散助剤、抗酸化剤、重合度調節剤、連鎖移動剤、粒子径調節剤、pH調節剤、ゲル化性改良剤、
5 帯電防止剤、安定剤、スケール防止剤等を仕込む前に、塩化ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを分散混合することを言う。

さらに、塩化ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを分散混合するに際し、両

10 者が均一に分散混合されていれば、その方法は特に制約されないが、所定仕込量の、塩化ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを分散混合槽に全量投入したのち分散混合を行うことが、好ましい一形態である。その方法としては、例えば、予め脱気した重合反応機内に塩化ビニル系モノマーを仕込んだ後に、二重結合を含有

15 するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを仕込み、所定温度で所定時間分散混合する方法、予め脱気した重合反応機内に塩化ビニル系モノマーの一部を仕込んだ後に、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを仕込み、さらに残りの塩化ビニル系モノマーを仕込んだ後に、所定温度で所定時間分散混合する方法、

20 重合反応機内に先に二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを仕込み、脱気後塩化ビニル系モノマーを仕込み、所定温度で所定時間分散混合する方法、予め脱気した重合反応機内に塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを同時に仕込み、所定温度で所定時間分散混合する方法、重合反応機以外の容器にて、予め塩化ビニル系モノマーに二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを所定温度で所定時間分散混合した混合物を、予め脱気した重合反応機内に仕込む方法、等が挙げられ、これらの分散混合方法のいずれを用いても良い。

これらのことにより、塩化ビニル系モノマーに、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを均一に分散混合することにより、例えば、「共重合が異常重合となり正常な粒子が得られない」、「異常重合とはならないまでも重合発熱の除熱が不充分である」、「正常粒子が得られた場合でもスケールが多く発生する」といった問題の発生を抑制することができるなど、重合安定性の向上が期待される。

本発明においては、塩化ビニル系モノマーに、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを分散混合したのち、要すれば懸濁重合法、微細懸濁重合法、乳化重合法等で使用される懸濁分散剤、重合開始剤、界面活性剤、分散助剤、抗酸化剤、重合度調節剤、連鎖移動剤、粒子径調節剤、pH調節剤、ゲル化性改良剤、帶電防止剤、安定剤、スケール防止剤等を、必要に応じ一括あるいは分割または連続して仕込み、所定の重合温度で共重合反応を行う。

懸濁分散剤としては、本発明の目的を損なわない範囲のものであれば、特に限定されずに使用することができる。そのような懸濁分散剤としては、例えば、部分鹼化ポリ酢酸ビニル；メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の水溶性セルロースエーテル；ポリエチレンオキサイド；ポリビニルピロリドン；ポリアクリル酸；酢酸ビニル-マレイン酸共重合体；ステレン-マレイン酸共重合体；ゼラチン；デンプン、等の有機高分子分散剤が使用可能であり、これらは単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

また重合開始剤としては、懸濁重合法または微細懸濁重合法においては、特に限定されずに本発明の目的を損なわない範囲の油溶性重合開始剤を添加すれば良いが、これらの開始剤のうち10時間半減期温度が30～65℃のものを1種または2種以上使用するのが好ましい。このような重合開始剤としては、例えば、アセチルシクロヘキシルスルフオニルパーオキサイド、2, 4, 4トリメチルベンチル-2-パーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパ-

オキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエイト、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ジラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド等の有機過酸化物系重合開始剤；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤が挙げられ、これらは単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。これら油溶性重合開始剤は特に制約のない状態で添加することができるが、例えば有機溶剤に溶解して使用する場合には、その有機溶剤の例としては、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素；ヘキサン、イソパラフィン等の脂肪族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、ジオクチルフタレート等のエステル類が挙げられ、これらは単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

また乳化重合法においては、特に限定されずに本発明の目的を損なわない範囲の水溶性重合開始剤を添加すれば良いが、そのような水溶性重合開始剤としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素水等が挙げられ、必要に応じて、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート2水塩、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム等の還元剤を併用することができる。これらは単独または2種以上組み合わせて使用することができる。

さらに界面活性剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを添加すれば良いが、そのような界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル塩類、アルキルアリールスルфон酸塩類、アルキルスルホカク酸エステル塩類、脂肪酸塩類、 α -オレフィンスルホン酸塩類、アルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類などのアニオン性界面活性剤（ここで、「塩類」とは、カリウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。）、ゾルビタンエステル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリ

オキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類などの親水性のノニオン性界面活性剤類が挙げられ、これらは単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

また分散助剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを添加すれば良いが、そのような分散助剤としては、例えば、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール類；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸類；高級脂肪酸のエステル類；高級脂肪族炭化水素類；ハロゲン化炭化水素類；水溶性高分子等が好適に挙げられ、これらは単独または2種以上組み合わせて使用することができる。

本発明の塩化ビニル系重合樹脂は、水性分散体で使用しても、乾燥した樹脂粉体として使用してもよく、ハンドリング性が良好なことから乾燥樹脂粉体として用いられることが望ましい。

塩化ビニル系重合樹脂の水性分散体の乾燥方法も特に制限はないが、例えば重合終了後の水性分散体を、遠心脱水の後、流動床等で乾燥する方法、蒸気中に脱水樹脂を吹込みサイクロン等の集塵機で集める方法、二流体ノズルやアトマイザーを用いて粉体乾燥する方法等により、塩化ビニル系重合樹脂粉体を得ることができる。

塩化ビニル系樹脂粉体とは、塩化ビニル系重合体の水性分散体に熱を加え、水分を可能な限り取り除いた単独或いは複数の粒子の凝集状態からなる乾燥体であり、塩化ビニル系重合樹脂粉体の粒子径としては特に制約はないが、 $10\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $30\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ である。塩化ビニル系重合樹脂粉体がこの範囲であると、粉体流動性に優れるため望ましい。

本発明の塩化ビニル系重合樹脂を製造する際に用いられる懸濁重合法は特に制約はないが、原料の仕込みは通常用いられる技術を任意に用いることができる。例えば最も一般的な方法として、先に水を仕込んだのち塩化ビニル系モノマー及びマクロモノマーを仕込む方法、重合温度まで昇温する時間を短縮する目的で先

に塩化ビニル系モノマー及びマクロモノマーを仕込んだのち温水を仕込む方法、さらに仕込み及び昇温時間を短縮する目的で塩化ビニル系モノマー及びマクロモノマーと温水を同時に仕込む方法等を用いることができる。

その他、抗酸化剤、重合度調節剤、連鎖移動剤、粒子径調節剤、pH調節剤、
5 ゲル化性改良剤、帶電防止剤、安定剤、スケール防止剤等は、一般に塩化ビニル系樹脂の製造に使用されるものを、必要に応じて任意に使用することができ、その仕込量も特に限定されない。

本発明の塩化ビニル系重合樹脂組成物は特に制約はないが、必要に応じて塩化ビニル単独重合樹脂を併用することもでき、更に必要に応じて可塑剤、充填剤、
10 熱安定剤、難燃剤、滑剤、帶電防止剤、強化剤、改質剤、顔料等を配合することができる。

本発明の塩化ビニル系重合樹脂は、単独使用するか、又は塩化ビニル系単独樹脂を1種類以上混合して使用することもできる。塩化ビニル系重合樹脂を混合する場合は、特に制約はないが、水性分散体同士の混合、別途乾燥した樹脂粉体と水性分散体との混合、樹脂粉体同士の混合等が挙げられる。塩化ビニル単独重合樹脂を併用する場合は、全塩化ビニル樹脂に占める、本発明の塩化ビニル系重合樹脂の割合が3～90重量%の範囲であることが好ましく、5～80重量%の範囲がより好ましく、10～50重量%の範囲が最も好ましい。3～90重量%の範囲で使用されると、混合された樹脂粉体の嵩比重が改善され、10～50重量%
20 の範囲で使用されると、粉体流動性に優れるため好ましい。

本発明の塩化ビニル系重合樹脂組成物の柔軟性を調整するために、適宜可塑剤を添加することもできる。例えば、ジーエチルヘキシルフタレート(DOP)、ジーオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート(DINP)、ジブチルフタレート(DBP)等のフタル酸エステル系可塑剤；トリクロレジルfosfate (TCP)、トリキシリルホスフェート(TXP)、トリフェニルfosfate (TPP)等のリン酸エステル系可塑剤；ジーエチルヘキシルアジペート(DEHA)、ジーエチルヘキシルセバケート等の脂肪酸エステル系可塑剤、ポリアクリル酸ブチル、アクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共

重合体、アクリル酸-2-エチルヘキシル/メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸-2-エチルヘキシル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸-n-ブチル共重合体等のポリアクリル系可塑剤等から選ばれる一種または二種以上の可塑剤が使用できる。可塑剤量としては、本発明の塩化ビニル系重合樹脂単独で使用する場合は、塩化ビニル系重合樹脂組成物の望ましい柔軟性を調整する量を添加するため、本発明の塩化ビニル系重合樹脂、塩化ビニル系樹脂からなる塩化ビニル樹脂100重量部に対し、10～100重量部の範囲で使用することが好ましい。より好ましくは20～70重量部の範囲で使用され、最も好ましくは20～50重量部の範囲である。

塩化ビニル系重合樹脂組成物の熱安定性を調整するために適宜熱安定剤を用いることができる。そのような熱安定剤としては、例えばジメチル錫メルカプト、ジブチル錫メルカプト、ジオクチル錫メルカプト、ジブチル錫マレート、ジブチル錫マレートポリマー、ジオクチル錫マレート、ジオクチル錫マレートポリマー、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫ラウレートポリマー等の有機錫安定剤；ステアリン酸鉛、二塩基性亜磷酸鉛、三塩基性硫酸鉛等の鉛系安定剤；カルシウム-亜鉛系安定剤；バリウム-亜鉛系安定剤；カドミウム-バリウム系安定剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に制約はないが、本発明の塩化ビニル系重合樹脂、塩化ビニル系樹脂からなる塩化ビニル樹脂100重量部に対し0～5重量部の範囲で使用されることが好ましい。

さらに安定化助剤としては、特に限定されず、本発明の目的を損なわない範囲のものを用いることができる。そのような安定化助剤としては、例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化テトラヒドロフタレート、エポキシ化ポリブタジエン、磷酸エステル等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に制約はない。

充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、カオリングレー、石膏、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、硼砂等があげられ、特に制約はないが、透明用途から強化剤として使用する適量の範

圏で用いることができ、一般的に本発明の塩化ビニル系重合樹脂、塩化ビニル系樹脂からなる塩化ビニル樹脂100重量部に対して、0～500重量部使用することが好ましい。より好ましくは、0～200重量部の範囲で使用され、最も好ましくは0～100重量部の使用範囲である。

5 本発明の塩化ビニル系重合樹脂組成物の製造方法には特に限定はなく、本発明の塩化ビニル系重合樹脂を所定量配合し、必要に応じ例えは他の塩化ビニル系樹脂等も所定量配合し、さらに要すれば使用される各種添加剤（熱安定剤、滑剤、安定化助剤、加工助剤、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、顔料、可塑剤等）を配合したものを、例えはヘンシェルミキサー等の混合機等を用いて、ホットプレン
10 ドまたはコールドブレンド等の常法によって均一に混合するなどの方法で製造すれば良い。その際の配合順序等に特に限定はない。例えは本発明の塩化ビニル系重合樹脂及び各種添加剤を一括して配合する方法、液状の添加剤を均一に配合する目的で先に本発明の塩化ビニル系重合樹脂及び粉粒体の各種添加剤を配合したのち液状添加剤を配合する方法等を用いることができる。

15

(実施例)

次に本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。ここで、特に断りのない限り、実施例中の「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を意味する。

20 <重合安定性の評価>

重合安定性は、内容物払い出し後の重合反応機内のスケールの状態を目視観察し、以下の基準により判定した。

○…反応機内壁および/または攪拌機へのスケール付着が殆ど認められない。

△…反応機内壁および/または攪拌機への少量のスケール付着が認められる。

25 ×…反応機内壁および/または攪拌機への著しいスケール付着が認められる。

<二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの製造>

二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有する

マクロモノマーの製造は、下記の製造例に示す手順に従って行った。

＜平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性の評価＞

平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性は、以下の方法により評価した。

(A) 平均粒径

5 実施例11～15及び比較例17～19で得られた樹脂については、23°C/50%RHの条件下で24時間放置した后、JIS K 6720-2 (ISO 1060-2)に準拠し、目开き355μm、250μm、180μm、150μm、125μm、106μm、75μmの筛を使用して、株式会社セイシン企業製音波式全自动筛い分け测定器（型番：ロボットシフターRPS-85）にて10 23°C/50%RHの条件下で筛分けを行い、50%通過径をもって重量平均径（μm）とした。

15 実施例16～22及び比較例20～23で得られた樹脂については、重合後のスラリーまたはラテックスを23°C/50%RHの条件下で24時間放置した后、コールター・エレクトロニクス・リミティド社製MULTISIZER IIを用いて23°C/50%RHの条件下で测定し、累積重量分布で50%となる粒子径をもって重量平均径とした。

(B) 嵩比重

JIS K 6720-2 (ISO 1060-2)に準じて测定した。

(C) 粒子表面粗さ (Ra)

20 実施例11～22および比較例17～23で得られた樹脂については、23°C/50%RHの条件下で24時間放置した后、JIS B 0601 (ISO 4287)に記載の表面粗さの規定に準じ、株式会社キーエンス製超深度カラー三次元形状测定顕微鏡（型番VK-9510）を用い、23°C/50%RHの条件下で数十個の樹脂粒子表面の算術平均粗さRa (μm)の平均値を求めて評価した。

(D) 粉体流動性

実施例11～15及び比較例17～19で得られた樹脂については、23°C/50%RHの条件下で24時間放置した后、23°C/50%RHの条件下で図1

の漏斗の口に栓をしたものに、J I S K 6 7 2 0 - 2 (I S O 1 0 6 0 - 2) に記載の嵩比重測定方法で得られた 1 0 0 m l の樹脂を投入し、投入完了後漏斗の口の栓を抜き、樹脂が全量落下するまでの時間 t (s e c) を測定して、この t と、その樹脂 1 0 0 m l の重さ W (g) から、単位時間当たりに落下する樹脂

5 の重量；

$$W/t \text{ (g/sec)}$$

を算出し、これを粉体流動性の指標として用いた。

実施例 1 6 ~ 2 2 及び比較例 2 0 ~ 2 3 で得られた樹脂については、2 3 °C / 5 0 % R H の条件下で樹脂を 2 4 時間放置した後、岩城産業製 KM - S h a k e 10 r (M o d e l : V - S X) 上に固定した目開き 2 5 0 μ m の J I S 標準篩上に樹脂 1 0 0 g を載せ、篩側面に当たるよう、5 0 g 分銅を 3 0 c m 長さの紐の先に固定し、垂直面に対し 6 0 ° の角度から分銅を自由落下させることを 3 0 回行い、篩を通過した樹脂の重量 (g) で求めた。

(E) ブロッキング性

実施例 1 1 ~ 2 2 及び比較例 1 7 ~ 2 3 で得られた樹脂約 5 0 g をフェロ板で挟み、1 g / c m 2 となるように重りを置き、5 0 °C / 8 0 % R H の条件下で 2 4 時間放置した後、樹脂の状態を目視観察した。

○；調整前の状態と変わりなく、粒子間の凝集がない。

△；一部の粒子が凝集している、或いは凝集している樹脂を指で擦れば直ぐに 20 解れる。

×；全体が凝集している、或いは凝集している樹脂を指で強く擦らないと解れない。

(製造例 1)

還流管および攪拌機付きの 2 L のセパラブルフラスコに、C u B r (5 . 5 4 25 g) を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル (7 3 . 8 m l) を加え、オイルバス中 7 0 °C で 3 0 分間攪拌した。これにアクリル酸 - n - ブチル (1 3 2 g) 、2 - ブロモプロピオン酸メチル (7 . 2 m l) 、ペンタメチルジエチレントリアミン (4 . 6 9 m l) を加え、反応を開始した。7 0 °C で加熱攪

拌しながら、アクリル酸-*n*-ブチル (528 g) を90分かけて連続的に滴下し、さらに80分間加熱攪拌した。

反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通したのち、揮発分を減圧留去することにより、片末端Br基ポリ(アクリル酸-*n*-ブチル)を得た。

5 フラスコに、メタノール (800 ml) を仕込み、0°Cに冷却した。そこへ、t-ブトキシカリウム (130 g) を数回に分けて加えた。この反応溶液を0°Cに保持して、アクリル酸 (100 g) のメタノール溶液を滴下した。滴下終了後、反応液の温度を0°Cから室温に戻したのち、反応液の揮発分を減圧留去することにより、アクリル酸カリウム (CH₂=CHCO₂K)を得た。

10 還流管付き500 mL フラスコに、得られた片末端Br基ポリ(アクリル酸-*n*-ブチル) (150 g)、アクリル酸カリウム (7.45 g)、ジメチルアセトアミド (150 ml) を仕込み、70°Cで3時間加熱攪拌した。反応混合物よりジメチルアセトアミドを留去し、トルエンに溶解させ、活性アルミナカラムを通したのち、トルエンを留去することにより片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-*n*-ブチル)マクロモノマーを得た。

15 なお、数平均分子量は12000、分子量分布は1.11であった。

(製造例2)

製造例1で使用の2-ブロモプロピオン酸メチルの量を14.4 mlにした以外は、製造例1と同様の製造方法にて、数平均分子量6000、分子量分布1.14の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-*n*-ブチル)マクロモノマーを得た。

(実施例1)

微細懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

ジャケットおよび攪拌機を備えた内容量15リットルのステンレス鋼製重合反応機を脱気したのち塩化ビニルモノマー99.95部を仕込み、次いで製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-*n*-ブチル)マクロモノマー0.05部を仕込んだのち、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を30°Cまで昇温し、1分

間当たり 200 回転の回転速度で 1 分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を 20 °C 以下まで冷却したのち、2, 2' -アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0. 07 部、ステアリルアルコール 1. 4 部を添加し、2 分間ホモジナイズしたのち、ラウリル硫酸ナトリウム 1. 16 部を予め溶解した水溶液 (300 部) を重合反応機内に添加し、再度 3 分間ホモジナイズしてモノマー分散液を得た。次いで重合温度 50 °C で約 6 時間重合した。重合反応機内の未反応の塩化ビニルモノマーを回収し、重合反応機内を冷却したのち、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表 1 に示す。

(実施例 2)

10 微細懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

ジャケットおよび攪拌機を備えた内容量 15 リットルのステンレス鋼製重合反応機に製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー 50 部を仕込んで脱気したのち、塩化ビニルモノマー 50 部を仕込み、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を 40 °C まで昇温し、1 分間当たり 200 回転の回転速度で 60 分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を 20 °C 以下まで冷却したのち、2, 2' -アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0. 07 部、ステアリルアルコール 1. 4 部を添加し、2 分間ホモジナイズしたのち、ラウリル硫酸ナトリウム 1. 16 部を予め溶解した水溶液 (300 部) を重合反応機内に添加し、再度 3 分間ホモジナイズしてモノマー分散液を得た。次いで重合温度 50 °C で約 6 時間重合した。重合反応機内の未反応の塩化ビニルモノマーを回収し、重合反応機内を冷却したのち、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表 1 に示す。

(実施例 3)

25 微細懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

ジャケットおよび攪拌機を備えた内容量 15 リットルのステンレス鋼製重合反応機を脱気したのち、塩化ビニルモノマー 50 部および製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー 50 部を同時に仕込み、

該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を40℃まで昇温し、1分間当たり200回転の回転速度で30分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を20℃以下まで冷却したのち、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレニトリル)0.07部、ステアリルアルコール1.4部を添加し、2分間ホモジナイズしたのち、ラウリル硫酸ナトリウム1.16部を予め溶解した水溶液(300部)を重合反応機内に添加し、再度3分間ホモジナイズしてモノマー分散液を得た。次いで重合温度50℃で約6時間重合した。重合反応機内の未反応の塩化ビニルモノマーを回収し、重合反応機内を冷却したのち、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表1に示す。

(実施例4)

懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

ジャケット及び攪拌機を備えた内容量25リットルのステンレス鋼製重合反応機に製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-*n*-ブチル)マクロモノマー0.05部を仕込んで脱気したのち、塩化ビニルモノマー99.95部を仕込み、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を30℃まで昇温し、1分間当たり900回転の回転速度で1分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を20℃以下まで冷却したのち、鹼化度約88モル%、平均重合度約3500の部分鹼化ポリ酢酸ビニル0.3部、鹼化度約78モル%、平均重合度約900の部分鹼化ポリ酢酸ビニル0.15部、メトキシル基含量約20モル%、ヒドロキシプロポキシル基含量約8モル%、2%水溶液の20℃における粘度が約3000mPa·sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース0.02部、ステアリン酸-*n*-ブチル0.6部、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエイト0.02部、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド0.02部を仕込んだ。次いで60℃の温水200部を仕込み、重合温度64℃で約6時間重合した。重合反応機内の未反応の塩化ビニルモノマーを回収したのち重合反応機を冷却し、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表1に示す。

(実施例 5)

懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

ジャケット及び攪拌機を備えた内容量 25 リットルのステンレス鋼製重合反応機を脱気したのち塩化ビニルモノマー 50 部を仕込み、次いで製造例 1 の片末端 5 アクリロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマー 50 部を仕込んだのち、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を 40 °Cまで昇温し、1 分間当たり 900 回転の回転速度で 60 分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を 20 °C以下まで冷却したのち、鹼化度約 88 モル%、平均重合度約 3500 の 10 部分鹼化ポリ酢酸ビニル 0.3 部、鹼化度約 78 モル%、平均重合度約 900 の部分鹼化ポリ酢酸ビニル 0.15 部、メトキシル基含量約 20 モル%、ヒドロキシプロポキシル基含量約 8 モル%、2% 水溶液の 20 °Cにおける粘度が約 300 000 mPa · s であるヒドロキシプロピルメチルセルロース 0.02 部、ステアリン酸-*n*-ブチル 0.6 部、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエイト 0.02 部、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド 0.02 部を仕込んだ。 15 次いで 60 °Cの温水 200 部を仕込み、重合温度 64 °Cで約 6 時間重合した。重合反応機内の未反応の塩化ビニルモノマーを回収したのち重合反応機を冷却し、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表 1 に示す。

(実施例 6)

懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

ジャケットおよび攪拌機を備えた内容量 25 リットルのステンレス鋼製重合反応機を脱気したのち、塩化ビニルモノマー 50 部および製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマー 50 部を同時に仕込み、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を 40 °Cまで昇温し、1 分間当たり 900 回転の回転速度で 30 分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を 20 °C以下まで冷却したのち、鹼化度約 88 モル%、平均重合度約 3500 の部分鹼化ポリ酢酸ビニル 0.3 部、鹼化度約 78 モル%、平均重合度約 900 の部分鹼化

ポリ酢酸ビニル0.15部、メトキシル基含量約20モル%、ヒドロキシプロポキシル基含量約8モル%、2%水溶液の20°Cにおける粘度が約30000mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース0.02部、ステアリン酸-n-ブチル0.6部、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト0.02部、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド0.02部を仕込んだ。次いで60°Cの温水200部を仕込み、重合温度64°Cで約6時間重合した。重合反応機内の未反応の塩化ビニルモノマーを回収したのち重合反応機を冷却し、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表1に示す。

(実施例7)

10 懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

ジャケット及び攪拌機を備えた内容量25リットルのステンレス鋼製重合反応機に製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー0.05部を仕込んで脱気したのち、塩化ビニルモノマー99.95部を仕込み、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を30°Cまで昇温し、1分間当たり900回転の回転速度で1分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を20°C以下まで冷却したのち、鹼化度約80モル%、平均重合度約2000の部分鹼化ポリ酢酸ビニル0.05部、平均分子量約450万のポリエチレンオキサイド0.005部、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト0.03部、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート0.01部を仕込んだ。次いで60°Cの温水150部を仕込み、重合温度57°Cで約6時間重合した。重合反応機内の未反応の塩化ビニルモノマーを回収したのち重合反応機を冷却し、スラリーを払い出した。重合安定性の評価結果を表1に示す。

(実施例8)

25 懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

ジャケット及び攪拌機を備えた内容量25リットルのステンレス鋼製重合反応機に製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー50部を仕込んで脱気したのち、塩化ビニルモノマー50部を仕込み、該

塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を40℃まで昇温し、1分間当たり900回転の回転速度で60分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を20℃以下まで冷却したのち、鹼化度約80モル%、平均重合度約2000の部分鹼化ポリ酢酸ビニル0.05部、平均分子量約450万のポリエチレンオキサイド0.005部、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト0.03部、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート0.01部を仕込んだ。次いで60℃の温水150部を仕込み、重合温度57℃で約6時間重合した。重合反応機内の未反応の塩化ビニルモノマーを回収したのち重合反応機を冷却し、スラリーを払い出した。重合安定性の評価結果を表1に示す。

(実施例9)

懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

ジャケット及び攪拌機を備えた内容量25リットルのステンレス鋼製重合反応機を脱気したのち、塩化ビニルモノマー50部および製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー50部を同時に仕込み、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を40℃まで昇温し、1分間当たり900回転の回転速度で30分間攪拌した。ジャケットに水を通じて重合反応機内温を20℃以下まで冷却したのち、鹼化度約80モル%、平均重合度約2000の部分鹼化ポリ酢酸ビニル0.05部、平均分子量約450万のポリエチレンオキサイド0.005部、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト0.03部、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート0.01部を仕込んだ。次いで60℃の温水150部を仕込み、重合温度57℃で約6時間重合した。重合反応機内の未反応の塩化ビニルモノマーを回収したのち重合反応機を冷却し、スラリーを払い出した。重合安定性の評価結果を表1に示す。

(実施例10)

懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

ジャケット及び攪拌機を備えた内容量15リットルのステンレス鋼製耐圧容器

に、製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）マクロモノマー 50 部を仕込んで脱気したのち、塩化ビニルモノマー 50 部を仕込み、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて耐圧容器内温を 40 °Cまで昇温し、1 分間当たり 450 回転の回転速度で 60 分間攪拌した。ジャケットに水を通じて耐圧容器内温を 20 °C以下まで冷却したのち、内容物を全量、予め脱気した、ジャケット及び攪拌機付き内容量 25 リットルのステンレス鋼製重合反応機に移液した。次いで該重合反応機に、
5 酸化度約 80 モル%、平均重合度約 2000 の部分酸化ポリ酢酸ビニル 0.05 部、平均分子量約 450 万のポリエチレンオキサイド 0.005 部、*t*-ブチル
10 パーオキシネオデカノエイト 0.03 部、1,1,3,3-テトラメチルブチル
15 パーオキシネオデカノエート 0.01 部を仕込んだのち、60 °Cの温水 150 部を仕込み、重合温度 57 °Cで約 6 時間重合した。重合反応機内の未反応の塩化ビニルモノマーを回収したのち重合反応機を冷却し、スラリーを払い出した。重合安定性の評価結果を表 1 に示す。

15 (比較例 1)

微細懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例 1において、塩化ビニルモノマーおよび製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）マクロモノマーの仕込み後に、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるための重合反応機内温の昇温および攪拌をしなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして重合し、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表 1 に示す。なお、塩化ビニルモノマーおよび製造例の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）マクロモノマーの仕込み後の重合反応機内温は約 17 °Cであった。

重合反応機内にスケールが認められた。

25 (比較例 2)

微細懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例 2において、製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）マクロモノマーおよび塩化ビニルモノマーの仕込み後に、該塩化ビニル

モノマーに該マクロモノマーを分散混合させるための重合反応機内温の昇温をせずに1分間当たり200回転の回転速度で60分間攪拌したこと以外は、実施例2と同様にして重合し、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表1に示す。なお、1分間当たり200回転の回転速度で60分間攪拌した際の重合反応機内温は約18°Cであった。

重合反応機内に著しいスケールが認められた。また、塩化ビニルモノマーに分散混合していない片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーが、重合反応機内壁およびラテックス中に認められた。

(比較例3)

10 微細懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例2において、製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーおよび塩化ビニルモノマーの仕込み後に、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を40°Cまで昇温し、1分間当たり200回転の回転速度で30秒間攪拌したこと以外は、実施例2と同様にして重合し、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表1に示す。

重合反応機内に著しいスケールが認められた。また、塩化ビニルモノマーに分散混合していない片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーが、重合反応機内壁およびラテックス中に認められた。

20 (比較例4)

微細懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例3において、塩化ビニルモノマーおよび製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーの仕込み後に、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるための重合反応機内温の昇温をせずに1分間当たり200回転の回転速度で30分間攪拌したこと以外は、実施例3と同様にして重合し、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表1に示す。なお、1分間当たり200回転の回転速度で30分間攪拌した際の重合反応機内温は約17°Cであった。

重合反応機内に著しいスケールが認められた。また、塩化ビニルモノマーに分散混合していない片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーが、重合反応機内壁およびラテックス中に認められた。

（比較例5）

5 微細懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例3において、塩化ビニルモノマーおよび製造例1の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーの仕込み後に、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を40°Cまで昇温し、1分間当たり200回転の回転速度で30秒間攪拌したこと以外は、実施例3と同様にして重合し、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表1に示す。

重合反応機内に著しいスケールが認められた。また、塩化ビニルモノマーに分散混合していない片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーが、重合反応機内壁およびラテックス中に認められた。

15 （比較例6）

懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例4において、製造例1の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーおよび塩化ビニルモノマーの仕込み後に、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるための重合反応機内温の昇温および攪拌をしなかったこと以外は、実施例4と同様にして重合し、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表1に示す。なお、製造例の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーおよび塩化ビニルモノマーの仕込み後の重合反応機内温は約15°Cであった。

重合反応機内にスケールが認められた。

25 （比較例7）

懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例5において、塩化ビニルモノマーおよび製造例1の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーの仕込み後に、該塩化ビニル

モノマーに該マクロモノマーを分散混合させるための重合反応機内温の昇温をせずに 1 分間当たり 900 回転の回転速度で 60 分間攪拌したこと以外は、実施例 5 と同様にして重合し、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表 1 に示す。なお、1 分間当たり 900 回転の回転速度で 60 分間攪拌した際の重合反応機内温は約 16 °C であった。

重合反応機内に著しいスケールが認められた。また、塩化ビニルモノマーに分散混合していない片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーが、重合反応機内壁およびラテックス中に認められた。

（比較例 8）

10 懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例 5 において、塩化ビニルモノマーおよび製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーの仕込み後に、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を 40 °C まで昇温し、1 分間当たり 900 回転の回転速度で 30 秒間攪拌したこと以外は、実施例 5 と同様にして重合し、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表 1 に示す。

重合反応機内に著しいスケールが認められた。また、塩化ビニルモノマーに分散混合していない片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーが、重合反応機内壁およびラテックス中に認められた。

20 （比較例 9）

懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例 6 において、塩化ビニルモノマーおよび製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーの仕込み後に、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるための重合反応機内温の昇温をせずに 1 分間当たり 900 回転の回転速度で 30 分間攪拌したこと以外は、実施例 6 と同様にして重合し、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表 1 に示す。なお、1 分間当たり 200 回転の回転速度で 30 分間攪拌した際の重合反応機内温は約 15 °C であった。

重合反応機内に著しいスケールが認められた。また、塩化ビニルモノマーに分散混合していない片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）マクロモノマーが、重合反応機内壁およびラテックス中に認められた。

（比較例 10）

5 懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例 6において、塩化ビニルモノマーおよび製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）マクロモノマーの仕込み後に、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を 40°Cまで昇温し、1 分間当たり 900 回転の回転速度で 3 10 秒間攪拌したこと以外は、実施例 6 と同様にして重合し、ラテックスを払い出した。重合安定性の評価結果を表 1 に示す。

重合反応機内に著しいスケールが認められた。また、塩化ビニルモノマーに分散混合していない片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）マクロモノマーが、重合反応機内壁およびラテックス中に認められた。

15 （比較例 11）

懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例 7において、製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）マクロモノマーおよび塩化ビニルモノマーの仕込み後に、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるための重合反応機内温の昇温および攪拌をしなかったこと以外は、実施例 7 と同様にして重合し、スラリーを払い出した。重合安定性の評価結果を表 1 に示す。なお、製造例の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）マクロモノマーおよび塩化ビニルモノマーの仕込み後の重合反応機内温は約 13°Cであった。

重合反応機内にスケールが認められた。

25 （比較例 12）

懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例 8において、製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）マクロモノマーおよび塩化ビニルモノマーの仕込み後に、該塩化ビニル

モノマーに該マクロモノマーを分散混合させるための重合反応機内温の昇温をせずに1分間当たり900回転の回転速度で60分間攪拌したこと以外は、実施例8と同様にして重合し、スラリーを払い出した。重合安定性の評価結果を表1に示す。なお、1分間当たり900回転の回転速度で60分間攪拌した際の重合反応機内温は約14°Cであった。

重合反応機内に著しいスケールが認められた。また、塩化ビニルモノマーに分散混合していない片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーが、重合反応機内壁およびスラリー中に認められた。

（比較例13）

10 懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例8において、製造例1の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーおよび塩化ビニルモノマーの仕込み後に、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を40°Cまで昇温し、1分間当たり900回転の回転速度で30秒間攪拌したこと以外は、実施例8と同様にして重合し、スラリーを払い出した。重合安定性の評価結果を表1に示す。

重合反応機内に著しいスケールが認められた。また、塩化ビニルモノマーに分散混合していない片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーが、重合反応機内壁およびスラリー中に認められた。

20 （比較例14）

懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例9において、塩化ビニルモノマーおよび製造例1の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーの仕込み後に、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるための重合反応機内温の昇温をせずに1分間当たり900回転の回転速度で30分間攪拌したこと以外は、実施例9と同様にして重合を試みたが、異常重合となった。また、塩化ビニルモノマーに分散混合していない片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーが、重合反応機内に認められた。なお、1分間当たり900回転の

回転速度で 30 分間攪拌した際の重合反応機内温は約 13 °C であった。

(比較例 15)

懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例 9において、塩化ビニルモノマーおよび製造例 1 の片末端アクリロイル

5 基ポリ (アクリル酸-n-ブチル) マクロモノマーの仕込み後に、該塩化ビニル
モノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じ
て重合反応機内温を 40 °C まで昇温し、1 分間当たり 900 回転の回転速度で 3
0 秒間攪拌したこと以外は、実施例 9 と同様にして重合を試みたが、異常重合と
なった。また、塩化ビニルモノマーに分散混合していない片末端アクリロイル基

10 ポリ (アクリル酸-n-ブチル) マクロモノマーが、重合反応機内に認められた。

(比較例 16)

懸濁重合法による塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法

実施例 10において、製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-n

15 一ブチル) マクロモノマーおよび塩化ビニルモノマーの耐圧容器への仕込み後に、
該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるための重合反応機内
温の昇温をせずに 1 分間当たり 450 回転の回転速度で 60 分間攪拌したこと以
外は、実施例 10 と同様にして重合し、スラリーを払い出した。重合安定性の評
価結果を表 1 に示す。なお、1 分間当たり 450 回転の回転速度で 60 分間攪拌
した際の重合反応機内温は約 12 °C であった。

20 重合反応機内にスケールが認められた。また、塩化ビニルモノマーに分散混合
していない片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-n-ブチル) マクロモノマ
ーが、耐圧容器内壁およびスラリー中に認められた。

(実施例 11)

ジャケット及び攪拌機を備えた内容量 25 リットルのステンレス鋼製重合機に、

25 鹼化度約 80 モル%、平均重合度約 2000 の部分鹼化ポリビニルアルコール 0.
05 部、平均分子量が約 450 万のポリエチレンオキサイド 0.005 部、t-
ブチルパーオキシネオデカノエート 0.03 部、1, 1, 3, 3-テトラメチル
ブチルパーオキシネオデカノエート 0.01 部を仕込み、脱気後に塩化ビニルモ

ノマー 9 9. 9 5 部及び製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）マクロモノマー 0. 0 5 部を仕込んだのち 6 0 ℃の温水 1 2 0 部を仕込み、重合温度 5 7 ℃で約 6 時間重合した。重合機内の未反応モノマーを回収したのち重合機を冷却し、スラリーを払い出した。得られたスラリーを脱水して熱 5 風乾燥機にて 5 5 ℃で 2 4 時間乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体 Aを得た。

得られた樹脂粉体 A の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 2 に示した。

（実施例 1 2）

実施例 7 と同様に、ジャケット及び攪拌機を備えた内容量 2 5 リットルのステ 10 シレス鋼製重合反応機に製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）マクロモノマー 0. 0 5 部を仕込んで脱氣したのち、塩化ビニルモノ 15 マー 9 9. 9 5 部を仕込み、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合させるために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を 3 0 ℃まで昇温し、 1 分間当たり 9 0 0 回転の回転速度で 1 分間攪拌した。ジャケットに水を通じて 重合反応機内温を 2 0 ℃以下まで冷却したのち、鹼化度約 8 0 モル%、平均重合 20 度約 2 0 0 0 の部分鹼化ポリ酢酸ビニル 0. 0 5 部、平均分子量約 4 5 0 万のポ リエチレンオキサイド 0. 0 0 5 部、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエイト 0. 0 3 部、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート 0. 0 1 部を仕込んだ。次いで 6 0 ℃の温水 1 5 0 部を仕込み、重合温度 5 7 ℃で約 6 時間重合した。重合機内の未反応モノマー回収以降の工程は実施例 1 1 と同様 25 の操作を行い、塩化ビニル系重合樹脂粉体 A-1を得た。

得られた樹脂粉体 A-1 の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 3 に示した。実施例 1 1 の実験を塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーとを 2 0 ℃以上 6 0 ℃以下の温度で 1 分以上分散混合した後に、共重合反応を開始した場合でも同様の効果が得られた。

（実施例 1 3）

実施例 1 1 において、塩化ビニルモノマーを 9 9. 5 部及び製造例 2 の片末端 アクリロイル基ポリ（アクリル酸-*n*-ブチル）マクロモノマーを 0. 5 部とし

た以外は、実施例 1 1 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体 J を得た。

得られた樹脂粉体 J の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 2 に示した。

5 (実施例 1 4)

実施例 1 2 において、塩化ビニルモノマーを 9 9. 5 部及び製造例 2 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマーを 0. 5 部とした以外は、実施例 1 2 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体 J - 1 を得た。

10 得られた樹脂粉体 J - 1 の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 3 に示した。実施例 1 3 の実験を塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーとを 2 0 °C 以上 6 0 °C 以下の温度で 1 分以上分散混合した後に、共重合反応を開始した場合でも同様の効果が得られた。

(実施例 1 5)

15 実施例 1 1 において、塩化ビニルモノマーを 9 9 部及び製造例 2 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマーを 1 部とした以外は、実施例 1 1 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体 B を得た。

得られた樹脂粉体 B の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 2 に示した。

20 (実施例 1 6)

実施例 1 2 において、塩化ビニルモノマーを 9 9 部及び製造例 2 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマーを 1 部とした以外は、実施例 1 2 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体 B - 1 を得た。

25 得られた樹脂粉体 B - 1 の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 3 に示した。実施例 1 5 の実験を塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーとを 2 0 °C 以上 6 0 °C 以下の温度で 1 分以上分散混合した後に、共重合反応を開始した場合でも同様の効果が得られた。

(実施例 1 7)

実施例 1 1において、塩化ビニルモノマーを 90 部及び製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-n-ブチル) マクロモノマーを 10 部とした以外は、実施例 1 1 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体 Kを得た。

得られた樹脂粉体 K の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 2 に示した。

(実施例 1 8)

実施例 1 2において、塩化ビニルモノマーを 90 部及び製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-n-ブチル) マクロモノマーを 10 部とした以外は、実施例 1 2 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体 K-1を得た。

得られた樹脂粉体 K-1 の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 3 に示した。実施例 1 7 の実験を塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーとを 20 °C 以上 60 °C 以下の温度で 1 分以上分散混合した後に、共重合反応を開始した場合でも同様の効果が得られた。

(実施例 1 9)

実施例 1 1において、塩化ビニルモノマーを 60 部及び製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-n-ブチル) マクロモノマーを 40 部とした以外は、実施例 1 1 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体 Lを得た。

得られた樹脂粉体 L の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 2 に示した。

(実施例 2 0)

実施例 1 2において、塩化ビニルモノマーを 60 部及び製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-n-ブチル) マクロモノマーを 40 部とした以外は、実施例 1 2 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体 L-1を得た。

得られた樹脂粉体L-1の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表3に示した。実施例19の実験を塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーとを20℃以上60℃以下の温度で1分以上分散混合した後に、共重合反応を開始した場合でも同様の効果が得られた。

5 (実施例21)

充分に脱気、窒素置換した20L耐圧容器に、塩化ビニルモノマー99.95部、製造例2の片末端アクリル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー0.05部、t-ブチルパーオキシネオデカノエート0.03部、メトキシル基含量21%、ヒドロキシプロポキシル基含量8%、2%水溶液の20℃における粘度が30000mPa·sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース0.12部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.13部、脱気純水160部を添加し、攪拌しながら容器内を54.5℃に保温して重合を開始した。約5時間後に容器内の圧力が低下しはじめたことから、重合機内のモノマーを回収し、容器内を冷却した後、スラリーを払い出した(塩化ビニルモノマーの転化率は約90%であった)。遠心脱水後、スラリーを60℃で流動乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体Cを得た。

得られた樹脂粉体Cの平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表4に示した。

(実施例22)

20 充分に脱気、窒素置換した20L耐圧容器に、製造例2の片末端アクリル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー0.05部を仕込んで脱気したのち、塩化ビニルモノマー99.95部を仕込み、該塩化ビニルモノマーに該マクロモノマーを分散混合するために、ジャケットに温水を通じて重合反応機温度を40℃まで昇温し、1分間当たり900回転の回転速度で60分間攪拌した。

25 ジャケットに水を通じて重合反応機内温を20℃以下まで冷却したのち、t-ブチルパーオキシネオデカノエート0.03部、メトキシル基含量21%、ヒドロキシプロポキシル基含量8%、2%水溶液の20℃における粘度が30000mPa·sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース0.12部、ドデシルベン

ゼンスルホン酸ナトリウム0.13部、脱気純水160部を添加し、攪拌しながら容器内を54.5°Cに保温して重合を開始した。約5時間後に容器内の圧力が低下しはじめた以降の工程は、実施例21と同様の操作を行い、塩化ビニル系重合樹脂粉体C-1を得た。

5 得られた樹脂粉体C-1の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表5に示した。実施例21の実験を塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーとを20°C以上60°C以下の温度で1分以上分散混合した後に、共重合反応を開始した場合でも同様の効果が得られた。

(実施例23)

10 実施例21において、塩化ビニルモノマーを99.5部及び製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを0.5部とした以外は、実施例21と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体Mを得た。

15 得られた樹脂粉体Mの平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表4に示した。

(実施例24)

実施例22において、塩化ビニルモノマーを99.5部及び製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを0.5部とした以外は、実施例22と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体20 M-1を得た。

得られた樹脂粉体M-1の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表5に示した。実施例23の実験を塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーとを20°C以上60°C以下の温度で1分以上分散混合した後に、共重合反応を開始した場合でも同様の効果が得られた。

25 (実施例25)

実施例21において、塩化ビニルモノマーを99部及び製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを1部とした以外は、実施例21と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体Dを得た。

得られた樹脂粉体Dの平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表4に示した。

(実施例26)

実施例22において、塩化ビニルモノマーを99部及び製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを1部とした以外は、
5 実施例22と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体D-1を得た。

得られた樹脂粉体D-1の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、
表5に示した。実施例25の実験を塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーとを
10 20°C以上60°C以下の温度で1分以上分散混合した後に、共重合反応を開始した場合でも同様の効果が得られた。

(実施例27)

実施例21において、塩化ビニルモノマーを94部及び製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを6部とした以外は、
15 実施例21と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体Nを得た。

得られた樹脂粉体Nの平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表4に示した。

(実施例28)

実施例22において、塩化ビニルモノマーを94部及び製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを6部とした以外は、
20 実施例22と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体N-1を得た。

得られた樹脂粉体N-1の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、
表5に示した。実施例27の実験を塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーとを
25 20°C以上60°C以下の温度で1分以上分散混合した後に、共重合反応を開始した場合でも同様の効果が得られた。

(実施例29)

実施例21において、塩化ビニルモノマーを80部及び製造例2の片末端アクリ

リロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマーを 20 部とした以外は、実施例 21 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体Oを得た。

得られた樹脂粉体Oの平均粒径、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表4に示した。

5 (実施例 30)

実施例 22において、塩化ビニルモノマーを 80 部及び製造例 2 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマーを 20 部とした以外は、実施例 22 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体O-1を得た。

10 得られた樹脂粉体O-1の平均粒径、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表5に示した。実施例 29 の実験を塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーとを 20 °C 以上 60 °C 以下の温度で 1 分以上分散混合した後に、共重合反応を開始した場合でも同様の効果が得られた。

15 (実施例 31)

充分に脱気、窒素置換した 15 L 耐圧容器に、塩化ビニルモノマー 99.95 部、製造例 2 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマー 0.05 部、 α 、 α' -アゾビス-2, 4-ジメチルバレニトリル 0.07 部、ステアリルアルコール 1.4 部を添加し、2 分間ホモジナイズした後、ラウリル硫酸ナトリウム 1.17 部を予め溶解した水溶液 300 部を容器内に添加し、再度 3 分間ホモジナイズして、モノマー分散液を得た。5 L 反応容器にモノマー分散液を移送し、容器内を 50 °C に保温して重合を開始した。約 6 時間後に容器内の圧力が低下しはじめたことから、重合機内のモノマーを回収し、容器内を冷却した後、ラテックスを払い出した (塩化ビニルモノマーの転化率は約 90 % であった)。スプレー式乾燥機 (入口 110 °C / 出口 50 °C) でラテックスを乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体Eを得た。

得られた樹脂粉体Eの平均粒径、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表6に示した。

(実施例 3 2)

充分に脱気、窒素置換した 15 L 耐圧容器に、製造例 2 の片末端アクリル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー 0.05 部を仕込んで脱気したのち、塩化ビニルモノマー 99.95 部を仕込み、該塩化ビニルモノマーに該マ

5 クロモノマーを分散混合するために、ジャケットに温水を通じて重合反応機内温を 40°C まで昇温し、1 分間当たり 200 回転の回転速度で 60 分間攪拌した。

ジャケットに水を通じて重合反応機内温を 20°C 以下まで冷却した後、 α 、 α' -アゾビス-2,4-ジメチルバレニトリル 0.07 部、ステアリルアルコール 1.4 部を添加し、2 分間ホモジナイズした後、ラウリル硫酸ナトリウム 1.

10 1.7 部を予め溶解した水溶液 300 部を容器内に添加し、再度 3 分間ホモジナイズして、モノマー分散液を得た。5 L 反応容器にモノマー分散液を移送し、容器内を 50°C に保温して重合を開始した。約 6 時間後に容器内の圧力が低下し始めた以降の工程は、は実施例 3 1 と同様の操作を行い、塩化ビニル系重合樹脂粉体 E-1 を得た。

15 得られた樹脂粉体 E-1 の平均粒径、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 7 に示した。実施例 3 1 の実験を塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーとを 20°C 以上 60°C 以下の温度で 1 分以上分散混合した後に、共重合反応を開始した場合でも同様の効果が得られた。

(実施例 3 3)

20 実施例 3 1 において、塩化ビニルモノマーを 99 部及び製造例 2 の片末端アクリル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを 1 部とした以外は、実施例 3 1 と同様に重合、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体 F を得た。

得られた樹脂粉体 F の平均粒径、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 6 に示した。

(実施例 3 4)

実施例 3 2 において、塩化ビニルモノマーを 99 部及び製造例 2 の片末端アクリル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを 1 部とした以外は、実施例 3 2 と同様に重合、乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体 F-1 を得た。

得られた樹脂粉体F-1の平均粒径、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表7に示した。実施例33の実験を塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーとを20℃以上60℃以下の温度で1分以上分散混合した後に、共重合反応を開始した場合でも同様の効果が得られた。

5 (比較例17)

実施例11において、塩化ビニルモノマーを100部使用し、製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを使用しなかつたこと以外は、実施例11と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系樹脂粉体Gを得た。

10 得られた樹脂粉体Gの平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表2に示した。実施例11及び13に比べ、表面粗さが大きく、嵩比重及び粉体流動性が低い。

(比較例18)

実施例12において、塩化ビニルモノマーを100部使用し、製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを使用しなかつたこと以外は、実施例12と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系樹脂粉体G-1を得た。

得られた樹脂粉体G-1の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表3に示した。実施例12及び14に比べ、表面粗さが大きく、嵩比重及び粉体流動性が低い。

(比較例19)

実施例11において、塩化ビニルモノマーを45部使用し、製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを55部とした以外は、実施例11と同様に重合を実施した。

25 重合の進行が遅く、塩化ビニルモノマーを回収した後、重合機の中を確認したところ、全体が凝集した状態となり、樹脂が得られなかった。

(比較例20)

実施例12において、塩化ビニルモノマーを45部使用し、製造例1の片末端

アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーを55部とした以外は、実施例12と同様に重合を実施した。

重合の進行が遅く、塩化ビニルモノマーを回収した後、重合機の中を確認したところ、全体が凝集した状態となり、樹脂が得られなかった。

5 (比較例21)

実施例11において、塩化ビニルモノマーを99.98部使用し、製造例1の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーを0.02部とした以外は、実施例11と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系樹脂粉体Pを得た。

10 得られた樹脂粉体Pの平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表2に示した。実施例11に比べ、表面粗さが大きく、嵩比重及び粉体流動性が低い。

(比較例22)

15 実施例12において、塩化ビニルモノマーを99.98部使用し、製造例1の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーを0.02部とした以外は、実施例12と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系樹脂粉体P-1を得た。

20 得られた樹脂粉体P-1の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表3に示した。実施例12に比べ、表面粗さが大きく、嵩比重及び粉体流動性が低い。

(比較例23)

25 実施例21において、塩化ビニルモノマーを100部使用し、製造例1の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーを使用しなかったこと以外は、実施例21と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系樹脂粉体Hを得た。

得られた樹脂粉体Hの平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表4に示した。実施例21及び23に比べ、表面粗さが大きく、嵩比重及び粉体流動性が低い。

(比較例 2 4)

実施例 2 2 において、塩化ビニルモノマーを 100 部使用し、製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマーを使用しなかつたこと以外は、実施例 2 2 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系樹脂粉体 H-1 を得た。

得られた樹脂粉体 H-1 の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 5 に示した。実施例 2 2 及び 2 4 に比べ、表面粗さが大きく、嵩比重及び粉体流動性が低い。

(比較例 2 5)

実施例 2 1 において、塩化ビニルモノマーを 45 部使用し、製造例 2 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマーを 55 部としたこと以外は、実施例 2 1 と同様に重合を実施した。

重合の進行が遅く、塩化ビニルモノマーを回収した後、重合機の中を確認したところ、全体が凝集した状態となり、樹脂が得られなかった。

(比較例 2 6)

実施例 2 2 において、塩化ビニルモノマーを 45 部使用し、製造例 2 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマーを 55 部としたこと以外は、実施例 2 2 と同様に重合を実施した。

重合の進行が遅く、塩化ビニルモノマーを回収した後、重合機の中を確認したところ、全体が凝集した状態となり、樹脂が得られなかった。

実施例 1 1 の実験を塩化ビニル系モノマーとマクロモノマーとを 20 °C 以上 60 °C 以下の温度で 1 分以上分散混合した後に、共重合反応を開始した場合でも同様の効果が得られた。

(比較例 2 7)

実施例 2 1 において、塩化ビニルモノマーを 99.98 部使用し、製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマーを 0.02 部とした以外は、実施例 2 1 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系樹脂粉体 Q を得た。

得られた樹脂粉体Qの平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表4に示した。実施例21に比べ、表面粗さが大きく、嵩比重及び粉体流動性が低い。

(比較例28)

5 実施例22において、塩化ビニルモノマーを99.98部使用し、製造例1の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを0.02部とした以外は、実施例22と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系樹脂粉体Q-1を得た。

得られた樹脂粉体Q-1の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、10表5に示した。実施例22に比べ、表面粗さが大きく、嵩比重及び粉体流動性が低い。

(比較例29)

実施例31において、塩化ビニルモノマーを100部使用し、製造例2の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを使用しなかつたこと以外は、実施例31と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系樹脂粉体Iを得た。

得られた樹脂粉体Iの平均粒径、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表6に示した。嵩比重は、粒子径が小さすぎて有意差を検知できなかつたため記載していない。実施例31及び33に比べ、表面粗さが大きく、粉体流動性が低い。

20 (比較例30)

実施例32において、塩化ビニルモノマーを100部使用し、製造例2の片末端アクリロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマーを使用しなかつたこと以外は、実施例32と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系樹脂粉体I-1を得た。

25 得られた樹脂粉体I-1の平均粒径、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表7に示した。嵩比重は、粒子径が小さすぎて有意差を検知できなかつたため記載していない。実施例32及び34に比べ、表面粗さが大きく、粉体流動性が低い。

(表1-1)

実施例	VCM*	MM*	仕込方法	分散混合条件	重合方法	重合安定性 (スケール状態)	備考
	(部)	(部)					
1	99.95	0.05	VCM→MM	30°C×1分 (200rpm)	微細懸濁	○	
2	50	50	MM→VCM	40°C×60分 (200rpm)	微細懸濁	○	
3	50	50	同時	40°C×30分 (200rpm)	微細懸濁	○	
4	99.95	0.05	MM→VCM	30°C×1分 (900rpm)	懸濁	○	
5	50	50	VCM→MM	40°C×60分 (900rpm)	懸濁	○	
6	50	50	同時	40°C×30分 (900rpm)	懸濁	○	
7	99.95	0.05	MM→VCM	30°C×1分 (900rpm)	懸濁	○	
8	50	50	MM→VCM	40°C×60分 (900rpm)	懸濁	○	
9	50	50	同時	40°C×30分 (900rpm)	懸濁	○	
10	50	50	別容器にて MM→VCM	40°C×60分 (450rpm)	懸濁	○	

*) VCM: 塩化ビニルモノマー、 MM : 片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマー

(表1-2)

	VCM*) (部)	MM*) (部)	仕込方法	分散混合条件	重合方法	重合安定性 (スケール状態)	備考
比較 例	1 99.95	0.05	VCM→MM	昇温・攪拌なし	△		
	2 50	50	MM→VCM	18°C×60分 (200rpm)	微細懸濁	×	未混合 MM が重合反応機内壁およびラテックス中に存在。
	3 50	50	MM→VCM	40°C×30秒 (200rpm)	微細懸濁	×	未混合 MM が重合反応機内壁およびラテックス中に存在。
	4 50	50	同時	17°C×30分 (200rpm)	微細懸濁	×	未混合 MM が重合反応機内壁およびラテックス中に存在。
	5 50	50	同時	40°C×30秒 (200rpm)	微細懸濁	×	未混合 MM が重合反応機内壁およびラテックス中に存在。
	6 99.95	0.05	MM→VCM	昇温・攪拌なし	懸濁	△	
	7 50	50	VCM→MM	16°C×60分 (900rpm)	懸濁	×	未混合 MM が重合反応機内壁およびラテックス中に存在。
	8 50	50	VCM→MM	40°C×30秒 (900rpm)	懸濁	×	未混合 MM が重合反応機内壁およびラテックス中に存在。
	9 50	50	同時	15°C×30分 (900rpm)	懸濁	×	未混合 MM が重合反応機内壁およびラテックス中に存在。
	10 50	50	同時	40°C×30秒 (900rpm)	懸濁	×	未混合 MM が重合反応機内壁およびラテックス中に存在。
	11 99.95	0.05	MM→VCM	昇温・攪拌なし	懸濁	△	
	12 50	50	MM→VCM	14°C×60分 (900rpm)	懸濁	×	未混合 MM が重合反応機内壁およびスラリー中に存在。
	13 50	50	MM→VCM	40°C×30秒 (900rpm)	懸濁	×	未混合 MM が重合反応機内壁およびスラリー中に存在。
	14 50	50	同時	13°C×30分 (900rpm)	懸濁	異常重合	未混合 MM が重合反応機内に存在。
	15 50	50	同時	40°C×30秒 (900rpm)	懸濁	異常重合	未混合 MM が重合反応機内に存在。
	16 50	50	別容器にて MM→VCM	12°C×60分 (900rpm)	懸濁	△	未混合 MM が耐圧容器内壁およびスラリー中に存在。

*) VCM: 塩化ビニルモノマー、 MM : 片末端アクリロイル基ポリ (アクリル酸-*n*-ブチル) マクロモノマー

(表2)

	実施例11	実施例13	実施例15	実施例17	実施例19	実施例17	比較例19	比較例21
塩化ビニルモノマー(重量%)	99.95	99.5	99	90	60	100	45	99.98
マクロモノマー(重量%)	0.05	0.5	1	10	40	0	55	0.02
重量平均径(μm)	12.5	13.8	13.0	13.5	14.6	12.3		13.0
高比重(g/m ³)	0.59	0.63	0.65	0.66	0.67	0.55		0.52
粒子表面粗さRa(μm)	10.2	7.5	6.6	6.2	6.0	11.8		11.2
粉体流動性W/t(g/sec)	2.09	2.77	2.95	3.12	3.11	1.88		1.93
プロッキング性	○	○	○	△	×	○		○

(表 3)

	実施例 1 2	実施例 1 4	実施例 1 6	実施例 1 8	実施例 2 0	実施例 1 8	実施例 2 0	比較例 2 0	比較例 2 2
塩化ビニルモノマー (重量%)	9.9. 95	9.9. 5	9.9	9.0	6.0	1.00	4.5	9.9. 98	
マクロモノマー (重量%)	0. 05	0. 5	1	1.0	4.0	0	5.5	0. 02	
重量平均径 (μm)	1.25	1.38	1.30	1.35	1.46	1.23		1.30	
比重 (g/m ³)	0. 59	0. 63	0. 65	0. 66	0. 67	0. 55		0. 52	
粒子表面粗さ Ra (μm)	10. 2	7. 5	6. 6	6. 2	6. 0	11. 8	凝聚	11. 2	
粉体流動性 W/t (g/sec)	2. 09	2. 77	2. 95	3. 12	3. 11	1. 88		1. 93	
プロッキング性	○	○	○	△	×	○		○	

(表4)

	実施例2 1	実施例2 3	実施例2 5	実施例2 7	実施例2 9	比較例2 3	比較例2 5	比較例2 7
・塩化ビニルモノマー(重量%)	99. 95	99. 5	99	94	80	100	45	99. 98
マクロモノマー(重量%)	0. 05	0. 5	1	6	20	0	55	0. 02
重量平均径(μm)	4.0	4.3	4.1	4.3	4.2	4.2		4.0
比重(g/ml)	0.55	0.56	0.58	0.62	0.65	0.42		0.45
粒子表面粗さRa(μm)	0.33	0.28	0.22	0.23	0.22	0.40		0.40
粉体流動性(g)	75	82	91	94	93	68		70
・プロック性	○	○	○	△	△	○		○

(表5)

	実施例2.2	実施例2.4	実施例2.6	実施例2.8	実施例3.0	比較例2.4	比較例2.6	比較例2.8
塩化ビニルモノマー (重量%)	9.9. 9.5	9.9. 5	9.9	9.4	8.0	1.00	4.5	9.9. 9.8
マクロモノマー (重量%)	0. 0.5	0. 5	1	6	2.0	0	5.5	0. 0.2
重量平均粒径 (μm)	4.0	4.3	4.1	4.3	4.2	4.2		4.0
嵩比重 (g/m^3)	0. 5.5	0. 5.6	0. 5.8	0. 6.2	0. 6.5	0. 4.2		0. 4.5
粒子表面粗さ R_a (μm)	0. 3.3	0. 2.8	0. 2.2	0. 2.3	0. 2.2	0. 4.0		0. 4.0
粉体流動性 (g)	7.5	8.2	9.1	9.4	9.3	6.8		7.0
プロッキング性	○	○	○	△	△	○		○

(表 6)

	実施例 3 1	実施例 3 3	比較例 2 9
塩化ビニルモノマー (重量%)	9 9. 9 5	9 9	1 0 0
マクロモノマー (重量%)	0. 0 5	1	0
重量平均径 (μ m)	1. 2 1	1. 1 8	1. 2 2
粒子表面粗さ R a (μ m)	0. 0 3 5	0. 0 2 1	0. 0 4 2
粉体流動性 (g)	6 9	7 8	6 0

(表 7)

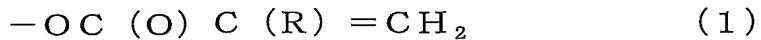
	実施例 3 2	実施例 3 4	比較例 3 0
塩化ビニルモノマー (重量%)	9 9. 9 5	9 9	1 0 0
マクロモノマー (重量%)	0. 0 5	1	0
重量平均径 (μ m)	1. 2 1	1. 1 8	1. 2 2
粒子表面粗さ R a (μ m)	0. 0 3 5	0. 0 2 1	0. 0 4 2
粉体流動性 (g)	6 9	7 8	6 0

5 産業上の利用可能性

本発明の塩化ビニル系重合樹脂の用途としては、本発明の重合樹脂を使用可能なものであれば特に制約は無いが、例示すれば、硬質用途であればパイプ、継手、波板、平板、フィルム、シート、ブロー成形等による成形品、雨樋・デッキ・建材用途等で使用される異形押出品等が挙げられる。軟質用途であれば、一般・農業用途で使用されるシート、ガスケット・ホース・チューブ・止水板等に用いられる軟質押出品、帆布、テープ、マット等が挙げられる。ペースト用樹脂としての用途であれば、メカニカルエンボス法・ケミカルエンボス法・ロータリースクリーン印刷法等による壁紙、クッションフロア・タイルカーペット等の床材、アンダーコート、シーラント、レザー、帆布、塩ビ鋼板等が挙げられる。

請求の範囲

1. 塩化ビニル系モノマーと、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを共重合させて塩化ビニル系共重合樹脂を製造するに際し、塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを20℃以上60℃以下の温度で1分以上分散混合した後に、共重合反応を開始することを特徴とする塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。
5
2. 塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを、分散混合槽に全量投入した後に、分散混合することを特徴とする、請求項1に記載の塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。
10
3. 塩化ビニル系共重合樹脂を構成するモノマー成分の総量に対する塩化ビニル系モノマーの比率が、50重量%以上100重量%未満であることを特徴とする、請求項1～2のいずれかに記載の塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。
15
4. 塩化ビニル系モノマー(A)と、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー(B)の組成比率(A/B)が99.95重量%/0.05重量%～60重量%/40重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。
20
5. 塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーとを水性媒体中で共重合することを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。
25
6. 塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを、乳化重合、懸濁重合、微細懸濁重合から選ばれる、少なくとも1つの方法で作製された請求項1～5の何れかに記載の塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。
7. 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーが重合性反応基を有し、該重合性反応基が、1分子あたり少なくとも1個、下記一般式



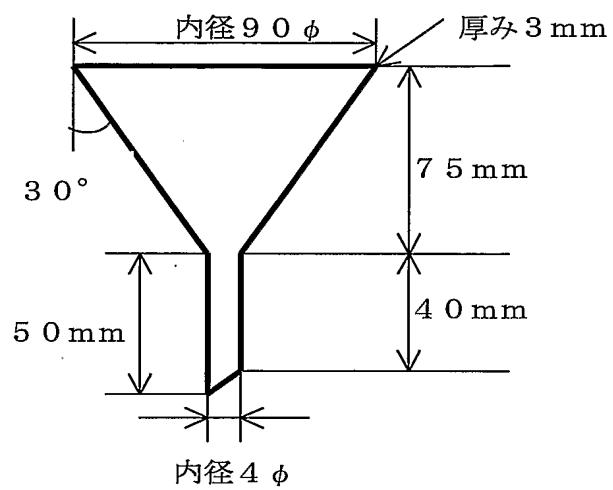
(式中、Rは水素、又は、炭素数1～20の有機基を表す。)

を含む構造であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。

- 5 8. 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーがリビングラジカル重合により製造されることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。
9. 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの少なくとも1種が、ガラス転移温度が0℃以下であることを
- 10 特徴とする請求項1～8の何れかに記載の塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。
10. 請求項1～9のいずれかに記載の製造方法によって得られる塩化ビニル系共重合樹脂を含有する、塩化ビニル系共重合樹脂組成物。

1 / 1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F290/04, C08F2/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F290/04, C08F2/00, C08F2/16-2/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-24105 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 01 February, 1991 (01.02.91), Claims; page 2, upper right column (Family: none)	10
Y	JP 3-269005 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 November, 1991 (29.11.91), Claims; Par. Nos. [0008] to [0011]; examples & EP 433754 A1 & US 5142004 A1 & DE 69009712 C & PT 96262 A	1-8
Y	JP 2004-83854 A (Kaneka Corp.), 18 March, 2004 (18.03.04), Claims (Family: none)	1-8
E, A	JP 2004-83854 A (Kaneka Corp.), 18 March, 2004 (18.03.04), Claims (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 March, 2005 (11.03.05)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018989

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-263810 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 October, 1990 (26.10.90), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 4-183704 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 30 June, 1992 (30.06.92), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 4-120109 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 21 April, 1992 (21.04.92), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 6-172406 A (Kaneka Corp.), 21 June, 1994 (21.06.94), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 10-316705 A (Kaneka Corp.), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 : C08F290/04, C08F2/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 : C08F290/04, C08F2/00, C08F2/16-2/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 3-24105 A (積水化学工業株式会社) 1991. 02. 01, 特許請求の範囲及び第2頁右上欄 (ファミリーなし)	10
Y	JP 3-269005 A (信越化学工業株式会社) 1991. 11. 29, 特許請求の範囲、段落【0008】～ 【0011】及び実施例 & EP 433754 A1 & US 5142004 A1 & DE 69009712 C & PT 96262 A	1-8
		1-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 03. 2005

国際調査報告の発送日

29. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野寺 務

4 J 8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
E, A	JP 2004-83854 A (鐘淵化学工業株式会社) 2004. 03. 18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2-263810 A (電気化学工業株式会社) 1990. 10. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 4-183704 A (徳山曹達株式会社) 1992. 06. 30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 4-120109 A (徳山曹達株式会社) 1992. 04. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 6-172406 A (鐘淵化学工業株式会社) 1994. 06. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 10-316705 A (鐘淵化学工業株式会社) 1998. 12. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10